

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-131100

⑤ Int. Cl.³
C 14 C 1/00

識別記号

庁内整理番号
7327-4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 原皮を石灰漬けする方法

② 特 願 昭55-36318

② 出 願 昭55(1980)3月24日

優先権主張 ④ 1979年3月23日 ④ 西独 ④ ツ
(D.E.) ④ R 291140110

⑦ 発 明 者 ロルフ・モンスハイマー
ドイツ連邦共和国ダルムシュタ
ット・エーペルシュタット・ヴ
アルター・ラーテナウ・シュト
ラーセ46

⑦ 発 明 者 エルンスト・プフライデラー
ドイツ連邦共和国ダルムシュタ
ット・アルハイゲン・グリム
メルスハウゼンシュトラッセ3
⑦ 出 願 人 レーム・ゲゼルシャフト・ミッ
ト・ベシユレンクテル・ハフツ
ング
ドイツ連邦共和国ダルムシュタ
ット・キルシエンアレー17-21
⑦ 代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデル
ホフ 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

原皮を石灰漬けする方法

2. 特許請求の範囲

- 水性アルカリ性石灰液の使用下に原皮を石灰漬けする方法において、水性アルカリ性石灰液に保護コロイドを添加しかつこのようにして得られた石灰液を原皮に作用させることを特徴とする原皮を石灰漬けする方法
- 石灰液が常用の含硫化合物を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法
- 保護コロイドとして、相応する特性を有する蛋白質を使用する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法
- 保護コロイド特性を有する蛋白質として分子量10000~250000の蛋白質を使用する特許請求の範囲第1項~第3項いずれかに記載の方法
- 保護コロイド特性を有する蛋白質としてゼラチン及び/又は皮ニカワ及び/又は骨ニカ

ワ及び/又はカゼインを使用しかつ/又は他の蛋白質部分水解物を使用する特許請求の範囲第1項~第4項いずれかに記載の方法

- 保護コロイド特性を有する蛋白質として皮からの部分水解物を使用する特許請求の範囲第5項記載の方法
- 原皮重量に対して保護コロイド少なくとも0.02重量%を使用する特許請求の範囲第1項~第6項いずれかに記載の方法
- 原皮重量に対して保護コロイド0.05~1重量%、殊に0.05~0.2重量%を使用する特許請求の範囲第6項記載の方法
- 保護コロイドとして水溶性のアルカリ安定なポリ(メタ)アクリレートを使用する特許請求の範囲第1項記載の方法
- 保護コロイドとして蛋白質及び水溶性のアルカリ安定なポリ(メタ)アクリレートを同時に使用する特許請求の範囲第1項~第9項いずれかに記載の方法
- 保護コロイド及び1種又は数種のヒドロト

(2)

(1)

ロビー剤を同時に使用する特許請求の範囲第1項～第1.0項いずれかに記載の方法

12. ヒドロロビー剤の含量が、皮の重量に対して0.1～2重量%、殊に0.2～1重量%である特許請求の範囲第1.1項記載の方法

3 発明の詳細な説明

軟化し、清浄化しかつ一部の可溶性蛋白を除いた原皮は、一般に水処理工場で、毛を弛緩しかつ表皮と真皮を結合させるために更に他の作業工程に送られる。

この目的のために主に化学薬品、特に石灰を、所謂石灰液中で適用する。硫化ナトリウム、硫化カルシウム、硫化アンモニウム又はこれらの化合物の混合物をその水酸化物と共に使用する方法も重要である（硫化物石灰液）。この硫化物石灰液の使用により、脱毛原皮が不所望にち密になるのを回避する。最近、この石灰漬け法を無機硫化物の代りに又はそれと共に例えばアルカリ亜硫酸塩、アルカリ重亜硫酸塩或いは特にメルカプタン又はメルカプチドのような他

(3)

の薬剤を添加することにより改良することに成功している。例えばチオグリコール酸と一緒に使用するのが特に有利であることが明らかになった。石灰及び硫黄を含有し、硫化物系でない亜硫酸塩又は次亜硫酸塩のような還元剤を使つて作業すると、“硫化物を含まない”石灰液が得られる。西ドイツ国特許第2.053.016号明細書では、含硫還元剤を添加した石灰液の形か又は硫化物石灰液の形で、更に付加的に尿素、ヒドラジン及び場合によりジメチルアミンのような有機アミンを含有する水性石灰液を使つて原皮を処理する石灰漬け法が推奨されている。

原皮は種類、年令及び動物の由来に応じて石灰液中で種々に挙動するので、石灰液の使用には今日にもなお多くの実験が必要である。例えば所期の皮革の品質を考慮して革繊維組織の影響及びち密性の度合いを調整することが重要である。周知のように強く石灰漬けすると真皮のコラーゲンファイブрилがその特徴的な横縞模様

(4)

を失い、非可逆的にフィラメントに分解する〔P. Stather 著、“Gerbereichemie und Gerbereitechnologie”、第4版、189頁、Akademie-Verlag（ベルリン）社刊、1967年参照〕。石灰漬け時間及び石灰漬け温度が高まるに伴い、形成された可溶性窒素化合物に結合するコラーゲンの割合の上昇が認められる。例えば微生物の作用下に銀面が損傷を受けないように注意しなければならない。この場合は石灰漬けのし過ぎの危険が指摘される（P. Stather 著、前記文献、197頁）。最後に環境汚染を最少限にするために石灰漬け法がいかに行なわれるべきかという課題が徐々にクローズアップされている。他方、石灰漬け法を改良する手段が該方法の予想外のコスト高を惹起しないようにしなければならない。

実際は、異なるすべての要件を満足することが困難であることを常に示している。

ところで、水性アルカリ性石灰液に少なくとも1種の保護コロイドを添加しかつこのように

(5)

して得られた石灰液を原皮に作用させると、現代石灰漬け法に対する従来のかつまた特に前記の要件が十分に満たされることが判明した。

本発明に好適な保護コロイド（＝有機親水性コロイド）では天然及び合成の水溶性でアルカリ安定な高重合体が挙げられる。特に保護コロイド特性を有する蛋白質が適当である〔“Kolloid-chemisches Taschenbuch”、A. Kuhn 編集、第1巻、28～33頁（1935年）、ライプツヒ及び第5巻、43～56頁（1960年）、ライプツヒ参照〕。一般に、この種の蛋白質は分子量10000～250000を有する。蛋白質、特に卵アルブミン、僅かではあるが血清アルブミン又はカゼインに対するカセイアルカリの作用により得られるリザルビン酸もしくはその塩及びプロタルビン酸もしくはその塩〔“C. Paal Ber.”、35巻、2195頁（1902年）〕ペプトン並びにアルブミン及びカゼイン、特にゼラチンもしくはニカワが挙げられる。

(6)

更に、関連分野で使用される炭水化物、例えばデキストリン、可溶性澱粉及び澱粉誘導体、ペクチン及び誘導体、ニカラ物質、アラビアゴム、亜硫酸廃液等が適当である（前記文献“Kolloidchemisches Taschenbuch”参照）。更に、本発明では水溶性のアルカリ安定な合成高重合体、特にポリビニルアセテートのけん化生成物、ポリビニルアルコール、マレイン酸、フマル酸及びそのアンヒドリド並びにアクリル酸及びメタクリル酸及びそのアミドのような重合性不飽和酸のホモ-及び共重合体、更にポリビニルピロリドンが好適である。前記重合体を製造するためのモノマーとしてはアクリル-及び/又はメタクリル酸とステレンのエステルが該当する。その際一般に、この重合体の分子量は $1 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^7$ 、殊に $10^4 \sim 10^6$ である。

合成高重合体の製造法は公知である（Th. Völker 著、“Österr. Chem. Zeitung”、62巻/11、345頁（1961年）参照）。

(7)

（献167～190頁参照）。本発明方法を米国特許第1973130号明細書又は西ドイツ国特許第2053016号明細書による石灰漬け法と組合せて適用すると特に優れている。特に本発明方法の有利な作用は、前記の方法の新しい別法を含めて純粋な硫化ナトリウム石灰液又は石灰/硫化ナトリウム石灰液の形であろうと、硫化物含有石灰液を使う際に明らかとなる。石灰液パッチ中に存在する硫化物は、少なくとも皮に対する作用可能性に関してであるが特に保護コロイドとして蛋白質を使用する際にその濃度に相応せずには遊離して存在しているようである。簡単なモデル推論としては、吸着結合において保護コロイドと硫化物との間の相互作用が起つていると考えられる。従つて、保護コロイドから原皮面への硫化物の付与が原皮への作用の速度に関与すると考えられる。

本発明方法の結果として、驚異的な程に均一な毛の弛緩が同様に著しい均一な膨潤と共に認められる。

(8)

保護コロイドと石灰漬けする原皮の比は保護コロイドの作用ができる限り完全に発揮され得るように決定すると有利である。極めて簡単なモデル推論は保護コロイドが原皮をいずれにしろ完全に覆うという仮定に基づく。それ故、保護コロイドの量は原皮の表面積に対する比で与えられる。しかし一般に、十分に保護コロイドとして作用する物質が石灰液パッチ中に存在することが確実であれば十分である。それというのも実際には計算可能な、無条件に必要な保護コロイドの量を超えて過剰量を使用することが望ましいからである。一般に、原皮の重量に対して保護コロイド少なくとも0.02重量%、殊に0.05～0.2重量%を使用する場合に極めて満足すべき結果が得られる。特に有利には、ヒドロトロビー剤（P. Stather 著、前記文献87頁参照）を前記の保護コロイドと一緒に同時に使用する。

更に、原皮の石灰漬けは技術水準の方法により行なうことができる（P. Stather 著、前記文

(9)

本発明による石灰漬け法を実施する際に保護コロイドとヒドロトロビー剤とを同時に使用すると特に優れている。ヒドロトロビー剤としては尿素、チオ尿素、ホルムアミド、アセタミド、塩化カルシウム、ロダミド並びに芳香族化合物及び脂肪族化合物のスルホン酸及びカルボン酸、例えばナトリウムクモールスルホネート、トルエンスルホネート等、更に界面活性剤（H. Rath 及びその他共著、“Melliands Textilber.”、43巻（7）、718頁（1962年）参照）、特に非イオン湿潤剤が挙げられる。有利には、ヒドロトロビー剤の含量は原皮の重量に対して0.1～2重量%、殊に0.2～1重量%であつてよい。

本発明の石灰漬け法により保護コロイドとヒドロトロビー剤を組合せると質的にも量的にも予測し得なかつた予想外の結果が達成される。

例えば大型家畜皮でも著しく迅速な石灰漬けが認められる。アルカリ性石灰漬け媒体をヒドロトロビックな薬剤と組合せることによりアル

(10)

カリを含む純粋な負荷膨潤の場合とは異なる膨潤度が達成される。例えば、これは一般に脱毛原皮が密ではなく、ただ柔軟に膨潤しているが、透明であることで明らかである。

ヒドロトロビー剤を使用する際に、物理的な皮革試験により明らかになるように後石灰漬けた脱毛原皮に相当する皮の砕解が達成される。更に一般に適度な膨潤度により純粋な負荷膨潤で達成し得るよりも2〜3倍高い面開裂が得られる。緊張状態で革を乾燥する場合、5〜7%の面積の拡大が認められる。

更に、本発明の石灰漬け法では保護コロイド、ヒドロトロビー物質及び硫黄化合物の組合せが特に優れている。特に、硫黄化合物としては公知の有機硫黄化合物、特にチオグリコール酸、メルカプトエタノール、チオ酢酸が挙げられる。有機硫化合物を含有する前記の組合せ物では無機硫化合物の場合とは異なる毛のゲル化が生じる。例えば小さなペプチドが後に廃水中で容易に生物学的に分解できる生成物として得られる。

00

する。

節水のために石灰漬けを今日ではほとんど浸漬液中で行なう。石灰漬けを実施するに当りドラム、ミキサー又は洗浄機のような公知の容器を使用することができる。これらの容器はハスベルよりも少ない液量で十分である。

毛の弛緩及び皮の砕解に必要な化学薬品を一定速度で加えると有利である。この処理法は迅速かつ完全な毛及び床の弛緩に案内する。

純粋な石灰／硫化ナトリウム－石灰漬けの場合、柔軟なクロム革を製造するのに十分な皮の砕解には24〜36時間が必要である。これとは反対に、本発明による石灰漬け法では10〜15時間で十分である。本発明では一般に後石灰漬けは必要ない。裏打ち及び裏すきという機械的作業を実施する際により良好に取扱えるようにするために石灰漬けの終結後に1〜2回洗浄する。

灰の実施例により本発明による石灰漬け法を詳説するが、これに限定されるものではない。

00

ゲル化では毛の小碎片が得られるが、これは廃水中で分離することができる。

更に、本発明による保護コロイドとヒドロトロビー剤との組合せにより床の殆ど分解が達成され、床は裏打(Entfleischen)及び裏すき(Spalten)という機械的作業の際に殆ど完全に脱毛原皮から除去される。最後に、本発明の組合せを適用する際に石灰を使わずに作業することができる。しかし場合によつては既に記載したように可溶性カルシウム化合物(塩化カルシウム)と一緒に使用することもできる。

本発明の石灰漬け法を実施する際に既述したように技術水準に連続することができる。

皮を初めに常法で軟化する。この際に、保存用の塩を約2時間の洗浄工程により運動下に除去する。浸漬は12〜15時間の純粋な水づけの形で又は蛋白質分解酵素の使用下に4〜6時間の短時間浸漬の形で行なうことができる。この浸漬に続いて本発明による石灰漬け法を実施

00

例1 硫化合物分の少ない方法

牝牛皮100kgを初めドラム中で洗浄し、次いで軟化する。石灰漬けは次の組成：

水、26℃(塩重量に対して)	100%
ゼラチン	0.1%
メルカプトエタノール	0.15%
尿素	0.4%
カセイソーダ	0.5%
チオグリコール酸	0.2%
硫水化ナトリウム、95%	0.5%
濃硫化ナトリウム	1.0%
水酸化カルシウム	3.0%

を有する浸漬液中で行なう。

これらの成分は初めに添加する。カセイソーダは添加前に1:5の水で溶解する。この溶液は添加の際に30℃を上廻らないようにする。石灰漬けの開始に当り4rpmで2時間回転させる。石灰漬けの時間は5〜16時間である。晩に再度5分間動かす。

ドラムを空にする前に再度10分間動かす。

00

裏打ち及び裏すきという機械的作業の際に脱毛原皮の著しい滑り易さを避けるために脱毛皮を水1.0.0% (25℃) で2回洗浄する必要がある。得られた脱毛原皮は完全に脱毛されており、床を有しておらずかつ適度な膨潤を有するに過ぎない。

ペプチド基約10~50個、殊に30~50個を有するコラーゲン水解物中でも使うことができ、同様に良好な結果が得られる。

例2 石灰漬けとして硫化物を含まない作業法

赤斑牝牛皮100kgを初めにミキサー中で肝臓塩を除去するために洗浄する。その後、4時間の酵素短時間浸漬を行なう。毛の弛緩及び皮の溶解を実施するに当り液の半分を廃棄する。

石灰漬けは、

水、26℃	4.0%
ナトリウム塩、重合体カルボン酸のもの (Rohagit SL 147 [®])	0.25%
メルカプトエタノール	0.5%
チオ尿素	1.0%

09

グルテン	0.2%
メルカプトエタノール	0.1%
クモールスルホン酸ナトリウム	0.2%
チオ酢酸	0.2%
濃硫化ナトリウム	0.9%
カセイソーダ (99%葉状片)	2.5%
(添加前に1:10の水で溶解する)	

で行なう。

初め120分間動かす。この時間の後で毛は完全に弛緩し、除かれなければならない。水4.0% (26℃) を加えかつ更に30分間動かす。石灰漬け時間は2.0~2.2時間である。晩の間に数回短時間動かす。流出する前も同様である。裏打ちの前に1回当り水 (25℃) 8.0% を使つて20分間2回洗浄する。石灰漬けの終結時に脱毛原皮は完全に脱毛されかつ床を含んでおらず、適度な膨潤を有しかつ銀面を有していない。

例4 羊原皮の硫化物の少ないドラム石灰漬

初めに、ドラム中の軟質羊原皮100kgを石

チオグリコール酸	0.5%
カセイソーダ	1.0%
水酸化カルシウム	3.0%

ースキンの塩重量に対して—

で開始する。

毛が除去されるまで120分間動かす。

カセイソーダの溶解は例1と同様である。

水5.0% (26℃) を加えかつ再び20分間動かす。石灰漬け時間は5~15時間である。脱毛原皮を取出す前に水9.0% (26℃) で2回各々20分間で洗浄する。脱毛原皮は毛及び床毛を含まず、銀面を有しておらず、平らなしわのみを有する。それはち密ではない。

例3 “ハイド・プロセッサ” (Hide Processor)

初めに乾燥した山羊原皮100kgを (最も良好には酵素により) 良好に軟化する。石灰液中のものは軟質重に対するものである。浸漬液の約4.0%までを廃棄する。毛の弛緩及び皮の溶解は：

浸漬液、26℃	4.0%
---------	------

09

灰漬けするため次の溶液を装入する (％は原皮の軟化重量に対する)：

水、28℃	4.0%
卵アルブミン	0.2%
グルコース	0.1%
メルカプトエタノール	0.2%
チオグリコール酸	0.2%
尿素	0.2%
塩化カルシウム	1.0%
カセイソーダ	2.0%
硫酸化ナトリウム、95%	0.5%
濃硫化ナトリウム	0.5%

90分間3~5 rpmで回転させる。この後、完全な羊毛弛緩が達成されかつ羊毛は手で取除くことができる。

その後、水 (25℃) 10.0%を充し、毎時間20分間回転させる。石灰漬け時間5時間後に石灰液を除去する。例1~3と同様に常法で各々水10.0%で2回洗浄する。

脱毛原皮は完全に清浄で、軟質に膨潤しており

08

09

かつ銀面を有していない。羊脱毛原皮で一般的な波形は平らに伸ばされている。

例5 ドラム中の小牛皮の硫化物を含まない石

灰漬け

初めに小牛皮10.0kgを貯蔵塩を除去するために洗浄する。次いで酵素柔軟化を4時間行なう。石灰漬けをドラム中の柔軟化液中で行なう。石灰液は次の組成を有する（％は原皮の塩重量に対して）：

柔軟化液、28℃	100%
デキストリン	0.2%
メルカプトエタノール	0.5%
チオ尿素	1.0%
チオグリコール酸	0.5%
非イオン系湿潤剤	0.2%
カセイソーダ（99%）	1.0%
水酸化カルシウム	3.0%

4 rpmで2時間回転させる。この運動の終結時には毛の弛緩は、毛を取り除くことができる程度に進行している。その後、成る間隔で動か

特開昭55-131100(6)

す。石灰液を廃棄する前に、再度10分間動かす。前記の実施例と同様に洗浄する。石灰漬け時間は12～15時間である。

脱毛原皮は完全に毛及び床を有しておらず、軟質に膨潤しておりかつ銀面を有していない。

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ